

Im allgemeinen wurde die Beobachtung gemacht, daß die Bicarbonatrösten, und besonders die mit Farbstoffzusatz, auch am 6. Tage noch keinen üblen, sondern einen eher angenehmen, heuartigen Geruch zeigten.

Auf die Jodophilie der Bakterien (Rötlichfärbung mit Jod) wurde besonders geachtet, weil sie nach W. Henneberg<sup>5)</sup> ein Anzeichen dafür ist, daß die Bakterien Pektin verzehren. [A. 243.]

## Erreichbare Verbrennungstemperaturen.

Von J. BRONN, Charlottenburg.

(Eingeg. 28./10. 1922.)

Zu der Abhandlung des Herrn Dr. Pollitzer: „Zur Ermittlung von Verbrennungstemperaturen“ (Ang. Chem. 35, 683 [1922]) habe ich folgendes zu bemerken:

Nachdem ich in meiner ersten Veröffentlichung darauf hinwies, daß die bis jetzt in der Literatur zu findenden Angaben über Verbrennungstemperaturen viel zu hoch sind, versuchte ich auf Grund der neueren Zahlen über Wärmeleitfähigkeit der Gase die Temperaturen zu ermitteln, die bei der Verbrennung entstehen könnten. Daß die von mir errechneten Werte in der Wirklichkeit noch lange nicht erreicht werden, geht auch aus meiner Veröffentlichung ganz unzweideutig hervor. Es ist nun sehr begrüßenswert, daß nunmehr Herr Dr. Pollitzer bei der Ermittlung der in der Wirklichkeit erreichbaren Verbrennungstemperaturen auch die Dissoziation der Verbrennungsprodukte in den hohen Temperaturen zahlenmäßig berücksichtigt und eine Methode zur Errechnung derselben gezeigt hat.

Es ist jedoch zu bedenken, daß der Einfluß der Dissoziation sich nicht immer und nicht immer im vollen Maße geltend macht. Es ist z. B. bekannt, daß beim Verbrennen unter Druck der Einfluß der Dissoziation ganz aufgehoben werden kann, und es sei der Kürze halber eine diesbezügliche Stelle aus dem bekannten Buche von Le Chatelier „vom Kohlenstoff“, S. 129, hier wiedergegeben:

„... liegt z. B. die Explosions Temperatur des Nitroglycerins in der Nähe von 3000°, d. h. bei derselben Temperatur, welche im Kohlenoxyd-Sauerstoffgebläse entsteht. Aber der Druck steigt bis über 10000 Atm. Genügt nun dieser Druck, um die Dissoziation aufzuhalten, welche bei derselben Temperatur unter atmosphärischem Druck einen beträchtlichen Wert hätte? Die im vorhergehenden (Abschnitte des Buches) durchgeführte Berechnung zeigt, daß bei der Explosion des Nitroglycerins im geschlossenen Gefäße die Kohlensäuredissoziation dieselbe Größenordnung wie bei 1500° unter Atmosphärendruck besitzt, also höchstens einige Tausendstel beträgt. Ihr Einfluß auf die Wirksamkeit der Explosivstoffe ist daher ganz zu vernachlässigen.“

Soweit Le Chatelier. Nun bin ich der Ansicht, daß auch bei Verbrennungserscheinungen in freier Luft, der Einfluß der Dissoziation sich nicht immer im vollen Betrage geltend macht. Im Gegensatz zur elektrolytischen Dissoziation, die sogleich mit dem Einschalten eines geeigneten Stromes einsetzt, betrachte ich die Dissoziation der Gase als einen Vorgang, der eine gewisse Zeit beansprucht, wie es z. B. bei der Dissoziation von kohlen saurem Kalk der Fall ist. Ist dem so, so braucht man nur die Verbrennungsgeschwindigkeit so hoch zu wählen, daß sie die Dissoziationsgeschwindigkeit übersteigt, um den Einfluß der Dissoziation erheblich einzuschränken, wenn nicht gar fast zum Verschwinden zu bringen. Ich will hier nur ein Beispiel wählen: Wohl jeder, der mit Autogenarbeiten sich befaßt hat, wird die Erfahrung gemacht haben, daß die Acetylen-Sauerstoffflamme viel energischer wirkt, weil sie eben erheblich heißer ist (Le Chatelier schätzt sie sogar auf 4000°, wogegen die des Knallgasgebläses auf 3600° — aber auf die absoluten Zahlen kommt es hier weniger an —) als die Wasserstoff-Sauerstoffflamme, was aber im direkten Widerspruch zum Befunde von Dr. Pollitzer steht. Nach Pollitzer soll es sich hierbei um eine unvollständige Verbrennung infolge der ungenügenden Sauerstoffbeimischung handeln, trotzdem die Verbrennung in freier Luft vor sich geht. Dagegen führe ich die tatsächlich erzielbare höhere Temperatur, als die von Pollitzer für die vollständige Verbrennung errechnete darauf zurück, daß die Verbrennungsgeschwindigkeit in solchen Fällen bei weitem größer als die Dissoziationsgeschwindigkeit ist, so daß diese nicht voll zur Auswirkung gelangt.

Die von mir errechneten Werte geben Temperaturen an, die zu erreichen oder an die sich zu nähern, unter gewissen Umständen und Voraussetzungen möglich ist, wenn z. B. die Dissoziation auf irgendeine Weise z. B. bei Verbrennung im geschlossenen Raume (Explosion) oder bei großen Verbrennungsgeschwindigkeiten ganz oder teilweise überwunden wird. Andernfalls ist mit den von Pollitzer unter Berücksichtigung der Dissoziation errechneten Maximaltemperaturen zu rechnen. Will man jedoch auch nur an diese Temperaturen sich nähern, so muß berücksichtigt werden, daß auch die absolute Größe der Flamme oder die in der Zeiteinheit zur Verbrennung gelangende Gasmenge und, wie Hofsaß (Dissertation Karlsruhe 1913) gezeigt hat, sogar die Materialeigenschaften des Brenners auf die Flammentemperatur von Einfluß sind. [A. 250.]

## Merkmale zur Beurteilung von Kalkstein, Dolomit und ähnlichen Carbonatgesteinen und Schnellanalyse derselben.

Von Ingenieur A. DESGRAZ,

Assistent am Institut f. Eisenhütten- u. Gießereiwesen d. Bergakad. Clausthal.

Mitteilung aus dem Institut.

(Eingeg. 19./10. 1922.)

Die in der Natur vorkommenden Kalksteine und kalksteinartigen Gesteine finden in der Industrie eine ausgedehnte Anwendung sowohl als Baustoffe, wie auch für metallurgische und für chemische Zwecke. Als Sedimentsgesteine enthalten sie meistens außer ihrem Hauptbestandteil, dem Calciumcarbonat, andere Verbindungen und Beimengungen, welche ihre chemischen Eigenschaften und ihre technische Verwendungsfähigkeit beeinflussen. Es ist daher wichtig für die Verwendungsweise eines Kalksteins, seinen Gehalt an Calciumcarbonat und die Menge, vielfach auch die Art seiner Verunreinigungen, welche teils aus Kieselsäure, Tonerde, Eisen- und Manganoxiden, teils aus anderen Carbonaten wie auch aus organischen Bestandteilen bestehen, zu kennen.

Vielfach begnügt man sich in der Industrie, die Menge des Calciumcarbonats festzustellen. Man bestimmt zu dem Zweck die beim Behandeln des Gesteins mit Säure sich entwickelnde Kohlensäure durch Auffangen und Messen und rechnet auf  $\text{CaCO}_3$  um. Eine andere Methode besteht in dem Glühen der Probe bis zum konstanten Gewicht. Der entstehende Gewichtsverlust wird bestimmt und auf  $\text{CaCO}_3$  umgerechnet.

Diese beiden einfachen Methoden genügen wohl in bestimmten Fällen, z. B. in Hüttenwerken, Zuckerfabriken, Zellstofffabriken, Zementwerken usw. als laufende Betriebskontrolle eines aus demselben Vorkommen stammenden, sich gleichmäßig bleibenden, in großen Mengen ständig gebrauchten Steines. Ich selbst habe als Stahlwerkschemiker außer der von Zeit zu Zeit ausgeführten genauen Analyse, für Kalkstein und Dolomit diese Kontrollmethode mit Erfolg angewandt.

Sie können aber, allein angewandt, namentlich bei der Beurteilung eines neuen Vorkommens, zu falschen Schlüssen führen, da ihre Ergebnisse von der Menge und der Art der Beimengungen des zu untersuchenden Gesteins abhängig sind.

Bei beiden Methoden sind die Ergebnisse abhängig von der Menge der unzerseztlichen Beimengungen.

Die nach der erstgenannten Methode bestimmte Menge der Kohlensäure ist aber nicht allein von der Menge der Beimengungen abhängig, sondern von der Art der vorhandenen Carbonate. Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat z. B. kommen als Gestein in den verschiedensten Mischungsverhältnissen vor.

Reines Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) enthält rund 44%  $\text{CO}_2$ .

Reines Magnesiumcarbonat ( $\text{MgCO}_3$ ) enthält rund 52,4%  $\text{CO}_2$ .

Die mineralogisch als Bitterspat und als Gestein unter dem Namen Dolomit bekannte Verbindung dieser beiden Carbonate in molekularem Verhältnis  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  enthält 47,8%  $\text{CO}_2$ .

Die nach der zweiten Methode bestimmte Höhe des Glühverlustes ist außerdem noch abhängig von einem häufig vorkommenden Gehalt von chemisch gebundenem Wasser (bei tonigen Gesteinen) sowie von organischen Bestandteilen, Bitumen usw., die in der Glühhitze ausgetrieben werden.

Ein verhältnismäßig hoher  $\text{CO}_2$ -Gehalt kann also, wenn man die äußeren Merkmale des Gesteins unberücksichtigt läßt, ebenso gut dahin gedeutet werden, daß man es mit einem reinen Kalkstein wie mit einem unreinen Dolomit zu tun hat.

Ein hoher Glühverlust würde, besonders wenn eine äußere Ähnlichkeit der Gesteine vorhanden ist, ebenso gut auf einen reinen Dolomit wie auf einen bituminösen Kalkstein schließen lassen.

Es ist also wünschenswert, eine Methode zu haben, welche gestattet, derartige Verwechslungen auszuschalten, und in wenig Zeit und mit einfachen Mitteln den Grad der Reinheit eines Gesteins und seine Verwendungsfähigkeit für bestimmte technische Zwecke zu ermitteln.

Der Wert eines Kalksteins für die Herstellung von Ätzkalk z. B. wird häufig durch die Feststellung seiner Löslichkeit und Ergiebigkeit bestimmt, welche auf der Eigenschaft des Calciumoxydes beruht, unter Erwärmung, Volumvermehrung und Zerfall zu weißem Pulver, Wasser aufzunehmen.

Ein reiner, gut gebrannter Kalkstein löscht sehr leicht, ein unreiner oder ein totgebrannter Kalkstein dagegen schwer und langsam, häufig nur nach Verwendung von heißem Wasser.

Die Feststellung der Löslichkeit gibt in Verbindung mit der Bestimmung des Glühverlustes eine einfache, aber sichere empirische Methode, den Wert eines Kalksteines zu ermitteln.

Man nimmt eine gute Durchschnittsprobe des Gesteins in etwa nußgroßen Stücken, die man wiegt und in der Muffel oder einem sonst geeigneten Ofen bei 930–950° C glüht. Man wiegt, bis das Gewicht konstant ist, übergießt sie vorsichtig und tropfenweise mit Wasser und beobachtet das Eintreten und den Verlauf des Lösens, sowie die Farbe des gelöschten Pulvers.

Die Ergebnisse dieser Probe und das Verhalten der verschiedenen Kalksteinarten können nach folgendem Schema bewertet werden.

<sup>5)</sup> Centralbl. f. Bakteriologie 55, 242 u. insbes. 244 [1922].

Glühverlust	Verhalten beim Löschen	Farbe	Gesteinsart
unter 41%	langsameres Löschen	gelblich	unreiner $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -reicher Kalkstein
über 41% bis etwa 44%	rasches Löschen und Zerfallen	weiß	reiner, ergiebiger Kalkstein
über 44%	rasches Löschen und Zerfallen	weiß	bituminöser, sonst reiner Kalkstein
über 44%	langsameres Löschen Zerfall nach langer Zeit	graugelb	Dolomit

Obwohl es verschiedene Übergänge geben kann, genügt diese Probe, zusammen mit den äußeren petrographischen Merkmalen des Gesteins, um an Ort und Stelle, ohne besondere Hilfsmittel, vorläufig zu ermitteln, für welchen technischen Zweck das betreffende Gestein verwertbar sein kann.

Die endgültige Bewertung kann aber nur auf Grund einer genauen chemischen Analyse geschehen. Für die letztere möchte ich eine von mir im Eisenhüttenmännischen Institut der Bergakademie Clausthal ausgearbeitete und ständig neben der normalen Methode angewendete Schnellmethode bekanntgeben, die sehr rasch auszuführen ist und genaue Resultate gibt.

#### Schnellanalyse von Kalkstein, Dolomit usw.

Von dem feingepulverten, bei 110° C getrockneten Probegut wägt man in einem zuvor ausgeglühten gewogenen Porzellanschälchen 1 g ab und glüht bei etwa 930–950° C bis zum konstanten Gewicht. Man findet so den Glühverlust.

Der Glührückstand wird mit einigen Tropfen Wasser benetzt. Nach dem Löschen spritzt man den Inhalt des Schälchens mit wenig Wasser in ein Becherglas von 150 ccm Inhalt und übergießt ihn mit 30 ccm einer konzentrierten Chlorammonlösung. Man gibt in das Schälchen ebenfalls einige Kubikzentimeter der Chlorammonlösung und stellt es warm, um etwa anhaftende Teilchen zu lösen und vereinigt den Schälcheninhalt mit dem des Becherglases.

Man kocht den Inhalt des Becherglases, bis der sofort auftretende Ammoniakgeruch verschwunden ist, hält das Becherglas dabei bedeckt und ersetzt das verdampfende Wasser. Hierdurch werden die ursprünglich als Carbonate vorhandenen Oxyde des Calciums und des Magnesiums in Chloride übergeführt, während die anderen Bestandteile des Gesteins, Silikate, Phosphate, Sulfate, Eisen- und Mangan-oxyde, Tonerde usw. unzersetzt bleiben.

Man muß dabei darauf achten, daß die Flüssigkeit nicht zu stark eindampft, weil bei zu starker Konzentration der Chloridlösung das gebildete Chlormagnesium unter Bildung von Salzsäure, welche den sonst unlöslichen Rückstand angreift, leicht zerlegt wird. Das gilt besonders für Dolomit und Magnesit.

Der meist flockige, hellbraunrote bis dunkelbraune Rückstand wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, gegläht und gewogen. Er kann, wenn erforderlich, zur Bestimmung von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  usw. benutzt werden.

Das wasserklare Filtrat wird in einem Meßkolben aufgefangen und auf 500 ccm aufgefüllt. Das Calcium wird als Oxalat bestimmt.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß nach dieser Methode sich der Gehalt von Gesteinen, Erzen, Phosphaten, Sulfaten, Schlacken und technischen Rückständen an kohlen-saurem Kalk, kohlen-saurer Magnesia, Ätzkalk, gebrannter Magnesia rasch und leicht bestimmen läßt, was bei Gegenwart von Mangan-oxyden die Umgehung der zeitraubenden Acetatmethode bedeutet.

Ihre Anwendbarkeit für gewisse Zinkerze, z. B. Kiesabbrände oder Galmei nach Fällung des Kalks und der Magnesia zur Bestimmung des Zinks als Zinkammoniumphosphat resp. Zinkpyrophosphat nach der Voigtschen Methode soll noch untersucht werden.

Zur Bestimmung der Magnesia kann das Filtrat aus der Kalkfällung verwendet werden durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat in gewohnter Weise. Zeitsparend ist es aber, wenn man die Lösung der Chloride verwendet und unter Umgehung der Kalkfällung ähnlich verfährt wie bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Thomasschlacken.

Diese von mir ebenfalls ausgeprobte Methode hat sich namentlich für Dolomit und Magnesit vorzüglich bewährt.

100 ccm der ursprünglichen Chloridlösung werden in einem Becherglas von 300 ccm mit 10 ccm 10%iger Citronensäure, 50 ccm Ammoniak 0,91 spez. Gew. und 30 ccm Ammonphosphatlösung (50 g im Liter) versetzt und stark gerührt. Empfehlenswert ist es, nach dem bisher nicht veröffentlichten Verfahren des Herrn L. Stahl vom hiesigen Eisenhüttenmännischen Institut die Fällung bei 80° C vorzunehmen und das Becherglas unter starkem Rühren sofort in fließendem kalten Wasser zu kühlen.

Der Niederschlag von körnigem Ammoniummagnesiumphosphat setzt sich sehr rasch zu Boden und kann, besonders bei höherem  $\text{MgO}$ -Gehalt nach einer halben Stunde abfiltriert werden.

Man filtriert durch einen Neubauer- oder einen Goochtiiegel, wäscht mit 2%igem Ammoniakwasser bis Chlorfreiheit aus, glüht und wägt als Magnesiumpyrophosphat mit 36,20%  $\text{MgO}$ .

Durch diese Lösungsmethode vermeidet man die Arbeit mit Säure, spart Zeit und Reagenzien, da es nicht erforderlich ist, die Kieselsäure abzuscheiden, Eisenoxyd, Tonerde usw. zu fällen.

Die vorher nicht als Carbonate von Calcium oder Magnesium vorhandenen Verbindungen werden nicht zersetzt, können aber in dem Rückstand der Chlorammoniumbehandlung bestimmt werden.

Folgende Zahlentafel (Analysen, ausgeführt vom Kandidaten des Eisenhüttenfaches A. Holland in Clausthal) gibt für verschiedene Gesteine die erzielten Resultate im Vergleich zu der gewöhnlichen Methode.

Nr.	Gesteinsart	Glühverlust	Schnellmethode			Gewöhl. Methode			
			Rückstand	CaO	MgO	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO
1	Dolomit . . .	46,79	1,07	30,89	21,43	0,48	0,57	30,84	21,35
2	Kalkstein . . .	44,26	0,56	51,68	3,66	0,17	0,46	51,76	3,71
3	Dolomit . . .	46,92	0,84	35,38	17,31	0,34	0,53	35,30	17,28
4	Dolomit . . .	46,02	3,98	30,14	19,75	1,83	2,20	30,09	19,71
5	Kalkstein . . .	43,62	0,61	55,72	0,49	0,17	0,35	55,78	0,53
6	Kalkstein . . .	42,72	4,06	51,81	1,27	2,50	1,35	51,79	1,30
7	verwitterter gebr. Dolomit	9,32	7,33	50,41	32,98	4,01	3,27	50,48	32,90
8	ungleich gebr. Kalkstein . . .	38,25	6,60	50,60	4,49	3,63	2,90	50,65	4,59
9	Magnesit . . .	48,11	5,42	14,60	31,99	0,91	4,32	14,57	32,09

Diese Resultate, welche durch eine große Zahl eigener und von Studenten ausgeführter Analysen bestätigt werden, zeigen, daß diese Schnellmethode der gewöhnlichen vollständig gleichwertig ist, daß sie zuverlässige Werte gibt und daß sie, infolge der erzielten Zeit- und Geldersparnis, der anderen vorzuziehen ist. [A. 249.]

## Beiträge zur Gewichtsanalyse XXII).

Von L. W. WINKLER, Budapest.

### XXVII. Bestimmung des Bleies.

Zweite Abhandlung<sup>2)</sup>.

(Eingeg. 26./8. 1922.)

2. In Gegenwart von Ferriessen kann die Bestimmung des Bleies nach dem unter 1. angegebenen Verfahren nicht erfolgen, da bei dem Aufkochen der Untersuchungslösung das Ferrisalz hydrolytisch zersetzt wird und man dementsprechend einen mit Eisen stark verunreinigten Niederschlag erhält. Wird dagegen das Fällung kalt vorgenommen, so gelangen nur sehr geringe Mengen Eisen zur Abscheidung, welche durch Behandeln des Niederschlages mit 1%iger Schwefelsäure leicht bis auf Spuren entfernt werden können. — Die Bestimmung des Bleies in Gegenwart von Eisen wird wie folgt ausgeführt:

Es wird ganz so, wie unter 1. verfahren, die 100 ccm betragende und mit 1 ccm normaler Salpetersäure versetzte Lösung wird aber nicht aufgeköcht, sondern zur kalten Lösung 10 ccm „10%ige“ Ammoniumsulfatlösung hinzugefügt. Am anderen Tage wird wie gewöhnlich der Niederschlag auf einem Wattebausch im Kelchtrichter gesammelt. Vor dem Auswaschen mit Bleisulfatlösung wird der Niederschlag mit 10 ccm 1%iger Schwefelsäure gedeckt. Die letzten Anteile des Waschwassers werden abgesaugt. Getrocknet wird 2 Stunden bei 130°.

Wurden 50 ccm der Bleinitratlösung (vgl. erste Abhandlung) mit keinem Eisen, dann der Reihe nach mit 0,10, 0,35 und 0,50 g Eisen in Form von Ferrinitrat versetzt, 1 ccm normale Salpetersäure hinzugefügt und die Bestimmung mit der 100 ccm betragenden Lösung ausgeführt, so war das Ergebnis ( $\text{PbSO}_4$  ber. 495,86 mg):

Ferriessen	Niederschlag
0,00 g	496,9 mg
0,10 g	498,1 "
0,35 g	496,7 "
0,50 g	497,5 "

Es möge im allgemeinen bemerkt werden, daß bei der kalten Fällung der bei 130° getrocknete Niederschlag um ein Geringes schwerer ist, als bei der heißen Fällung. Wurde ganz so wie bei 1. verfahren, jedoch kalt gefällt, so war das Ergebnis:

a	b	a	b	a	b	a	b
994,7	993,7 mg	497,4	497,2 mg	99,0	99,2 mg	9,6	9,6 mg
995,2	994,1 "	496,7	496,7 "	99,3	99,1 "	9,6	9,5 "
994,5	994,4 "	496,7	496,5 "	99,0	99,3 "	9,3	9,4 "
995,0	994,7 "	497,2	497,0 "	99,1	99,0 "	9,8	9,7 "
994,5	994,0 "	497,8	496,4 "	99,2	99,2 "	9,6	9,5 "
994,7	994,2 "	496,7	496,7 "	99,2	99,0 "	9,5	9,6 "

Bei dem Erhitzen auf etwa 300° erlitt der bei 130° getrocknete Niederschlag a 0,39, der Niederschlag b 0,27% Gewichtsverlust.

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 30, 31, 32, 33, 34 u. 35, Aufsatzteil.

<sup>2)</sup> Erste Abhandlung: Angew. Chem. 35, I, 662 [1922].